

SULFURIERUNG VON POLYSTYROL

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Albert Demagistri
von Basel und Le Cerneux-Péquignot (NE)

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des
Herrn Prof. Dr. Rudolf Signer angenommen.

Bern, den 2. März 1950.

Der Dekan:
sig. Prof. Dr. F. Lehmann

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern erhältlich.



INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	1
Herstellung der Polystyrolsulfosäuren	4
Polystyrol	4
Herstellung von quellbaren Polystyrolsulfosäuren	9
Herstellung von wasserlöslichen Polystyrolsulfosäuren	16
Dialyse wässriger Lösungen von Polystyrolsulfosäure und Natriumsalz	20
Einfluß der Sulfurierungsdauer auf das Reaktionsprodukt	27
Verschiedene Arten der Aufarbeitung	30
Produkte verschiedenen Sulfurierungsgrades	32
Analytische Bestimmungen	33
Eigenschaften der Polystyrolsulfosäuren	37
Beständigkeit der Säuren und Salze	37
Wassergehalt des polystyrolsulfosauren Natriums bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten und bei verschiedenen Temperaturen	40
Löslichkeit der Polystyrolsulfosäuren und ihrer Salze	48
Viskositätsmessungen	51
Der Einfluß der Konzentration auf die Viskosität der Polystyrolsulfosäure	51
Der Einfluß der Konzentration auf die Viskosität des polystyrolsulfosauren Natriums	57
Der Einfluß der Elektrolyte auf die Viskosität der Polystyrolsulfosäure und des Natriumsalzes	61
Bestimmung des Quellungsvolumens von in Wasser nicht löslichen Polystyrolsulfosäuren	66
Schaumbildung und Oberflächenspannung	69
Röntgenaufnahme	70
Zusammenfassung	72
Literaturverzeichnis	75

ZUSAMMENFASSUNG

Durch die vorliegende Arbeit wurden die Grundlagen für die Herstellung von wasserlöslichen Polystyrolsulfosäuren geschaffen und einige Eigenschaften dieser Stoffe beschrieben. Wir haben damit in eine gut untersuchte hochmolekulare Substanz mit rein homöopolarem Charakter ionogene Gruppen mit starker Dissoziations-tendenz eingeführt. Dadurch steht ein neuer Stoff zur Verfügung, an dem das Verhalten der Makroionen in Lösung untersucht werden kann. Die Eigenschaften von Lösungen mit ionogenen Kettenmolekülen werden heute theoretisch und experimentell intensiv bearbeitet, wobei meist nur Stoffe mit mäßiger Dissoziationstendenz zur Verfügung stehen.

Nach einem patentierten Verfahren der I. G. Farbenindustrie werden Polystyrolsulfosäuren durch Sulfurieren von Polystyrol in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels erhalten. Es sollen danach je nach der Zahl der eingeführten Schwefelsäurereste und der Molekülgröße des Polystyrols in Wasser quellbare oder lösliche Körper entstehen. Durch Nacharbeiten der angegebenen Beispiele konnten wir mit dem von uns verwendeten Polystyrol nur quellbare, aber keine wasserlöslichen Produkte erhalten.

Wir stellten fest, daß zur Herstellung wasserlöslicher Produkte die Sulfonbildung verhindert werden muß. Diese führt zur Vernetzung der Polystyrolketten, wodurch die Produkte in Wasser nur

noch quellen. Als Ausgangsmaterial diene uns ein handelsübliches, technisch hergestelltes Polystyrol, welches wir durch die Viskosität und den osmotischen Druck verdünnter Lösungen charakterisierten. Durch Sulfurieren mit den üblichen Sulfurierungsmitteln, wobei die Konzentration, die Temperatur und die Reaktionszeit variiert wurden, konnten wir kein wasserlösliches Produkt herstellen. Es gelang uns jedoch, die Sulfonbildung praktisch auszuschließen, indem wir mit der Anlagerungsverbindung von Schwefeltrioxyd an Dioxan sulfurierten. Diese Verbindung wird in Äthylendichlorid aus den beiden Komponenten erhalten. Beim Zugabe einer Lösung von Polystyrol in Äthylendichlorid setzt die Reaktion sofort ein und ist nach einigen Stunden beendet. Das Reaktionsgemisch liegt in Form einer kompakten Gallerte vor. Beim Zugabe von Wasser geht die Sulfonsäure in Lösung, und das organische Lösungsmittel scheidet sich ab. Die Sulfonbildung wird dadurch sehr verlangsamt, daß nach erfolgter Sulfurierung die Polystyrolsulfosäure als Dioxansalz vorliegt, welches eine geringe Tendenz zur Weiterreaktion mit freien Phenylresten weiterer Polystyrolketten besitzt. Das Dioxansalz steht in einem Gleichgewicht mit der freien Säure, so daß bei sehr langer Reaktionszeit doch merkliche Mengen Sulfone gebildet werden können.

Nach diesem Verfahren wurde Polystyrol unter Variation der Konzentration und der Reaktionsdauer sulfuriert. Es wurden Präparate verschiedenen Sulfurierungsgrades mit 0,2—0,7 Sulfonsäuregruppen pro Phenylrest hergestellt.

Einige Präparate wurden im Stufendialysator dialysiert, wobei es gelang, aus der nichtfraktionierten Polystyrolsulfosäure niedermolekulare Anteile abzutrennen.

Zur analytischen Bestimmung des Sulfurierungsgrades, d. h. das Verhältnis der Zahl der sulfurierten Phenylreste zur Gesamtzahl der Phenylreste, wurden die Natriumsalze verascht.

Die Salze der Polystyrolsulfosäuren sind bis über 150° C beständig. Die getrockneten oder in Wasser gelösten Säuren sind viel temperaturempfindlicher.

Die Polystyrolsulfosäure und die Salze sind sehr hygroscopisch, jedoch nicht zerfließlich. Es wurden die Wassergehalte bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten bestimmt. Vollständige Entwässerung erfolgt innerhalb von etwa einem Tag bei 140° C.

Präparate mit einem Sulfurierungsgrad zwischen 0,1 und 0,3 lösen sich in Wasser nicht. Löst man sie in Methanol, so kann man diese Lösung mit Wasser verdünnen und erhält nach dem Entfernen des Methanols wässrige beständige Lösungen. Höhersulfurierte Produkte lösen sich in Wasser direkt auf.

Viskositätsmessungen an wässrigen Lösungen zeigen einen komplizierten Anstieg von η_{sp} mit der Konzentration. Durch Elektrolytzusätze erfolgt eine starke Herabsetzung der Viskosität.

Bei den vernetzten Produkten hängt das Quellungsvolumen von der Zahl der Sulfonbrücken ab. Auch bei der Quellung in Wasser wurde eine starke Abnahme des Quellungsvolumens durch Elektrolytzusätze festgestellt. In wässriger Lösung weisen die Polystyrolsulfosäuren eine gute Fähigkeit zur Schaumbildung auf.

Bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen zeigten auch die Polystyrolsulfosäuren die typisch diffusen Ringe der amorphen Substanzen.

LEBENS LAUF

Am 13. Mai 1922 wurde ich, Albert Demagistri von Basel und Le Cerneux-Péquignot, in Basel geboren. Dort besuchte ich vier Jahre die Primarschule und anschließend zwei Jahre das humanistische Gymnasium. Dann trat ich in die literarische Abteilung des städtischen Gymnasiums in Biel ein. Nach dem Maturitätsexamen immatrikulierte ich mich im Herbst 1942 an der Universität Bern, wo ich im Hauptfach bei den Herren Prof. Dr. R. Signer, Prof. Dr. W. Feitknecht und Prof. Dr. R. Flatt Chemie und in den Nebenfächern Physik und Mineralogie studierte.

Im Sommer 1948 begann ich meine Dissertation im organisch-chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Signer, bei welchem ich auch als Assistent arbeitete.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548822_0074

